

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-142833

(43)Date of publication of application : 02.06.1995

(51)Int.Cl.

H05K 1/09
C08K 3/00
C09D 11/00
H01B 1/14
H05K 3/12

(21)Application number : 05-001593

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD
E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 08.01.1993

(72)Inventor : YOKOYA YOICHIRO
OGAWA TATSUO
KARL BURSAN WAN

(54) PASTE FOR PRINTING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a paste for printing which has continuous printability and long-time stability in printability and form a film with superior characteristics.

CONSTITUTION: This paste for printing which is used for forming a circuit element or electrode part by forming and then baking a pattern on a ceramic substrate contains at least a water-soluble resin as a binder, a mixture of water as a solvent or an organic solvent having compatibility with water and water, and an electrolytic component other than the binder, which is dissolved in the water and ionized as constituent elements, and the equilibrium vapor pressure of the water in a paste state is controlled to lower than the equilibrium vapor pressure of the water itself.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3140232

[Date of registration] 15.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-142833

(43) 公開日 平成7年(1995)6月2日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/09		D 6921-4E		
C 0 8 K 3/00	K A A			
C 0 9 D 11/00	P S U			
H 0 1 B 1/14				
H 0 5 K 3/12		B 7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-1593

(22) 出願日 平成5年(1993)1月8日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷用ペースト

(57) 【要約】

【目的】 印刷用ペーストの連続印刷性とペーストが外気にさらされている状態での印刷性の長時間安定性を有し、且つ特性の優れた塗膜を実現する印刷用ペーストを提供を目的とする。

【構成】 セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、バインダーとしての水溶性の樹脂、溶剤としての水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物、およびペースト中に水に溶解し電離したバンイダ以外の電解質成分を構成要素として少なくとも含み、ペースト状態における水の平衡蒸発圧が水単独の平衡蒸発圧より低く制御された印刷用ペーストとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】印刷によってパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部の少なくとも何れか一方を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、バインダとしての水溶性の樹脂、溶剤としての水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れか、およびペースト中に水に溶解し電離したバンイダ以外の電解質成分を構成要素として少なくとも含み、ペースト状態における水の平衡蒸気圧が水単独の平衡蒸気圧より低く制御したことを特徴とする印刷用ペースト。

【請求項2】ペースト状態における水の平衡蒸気圧が、 2850 Pa 以下に制御したことを特徴とする請求項1に記載の印刷用ペースト。

【請求項3】ペーストから無機固形分をのぞいたビヒクル中の電解質イオン濃度（陰イオン陽イオン合計）が、 3.8 モル/リットル 以上であることを特徴とする請求項1に記載の印刷用ペースト。

【請求項4】ペーストから無機固形分を除いたビヒクルの電気伝導度が、 25°C で、 1 KHz の交流信号電圧 1 V/cm^2 を白金黒電極使用下での測定条件で、 $0.1/\Omega\text{ cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の印刷用ペースト。

【請求項5】印刷によってパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部の少なくとも何れか一方を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、バインダとしての水溶性の樹脂、溶剤としての水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れか、およびペースト中に水に溶解し電離した電解質成分を構成要素として少なくとも含有し、ペーストから無機固形分をのぞいたビヒクル中の電解質イオン濃度（陰イオン陽イオン合計）が 15 モル/リットル 以下であることを特徴とする印刷用ペースト。

【請求項6】印刷によってパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部の少なくとも何れか一方を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、バインダとしての水溶性の樹脂、溶剤としての水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れか、およびペースト中に水に溶解し電離したバンイダ以外の電解質成分を構成要素として少なくとも含み、前記電解質が水素、炭素、酸素、窒素、硫黄、塩素以外の成分を主構成成分として含まないことを特徴とする印刷用ペースト。

【請求項7】電解質が、4級アンモニウム塩もしくは4級アンモニウム水酸化物の少なくとも何れか一方よりなることを特徴とする請求項6記載の印刷用ペースト。

【請求項8】セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部の少なくとも何れか一方を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、バインダとしての水溶性の樹脂、溶剤としての水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れか、およびペースト中に水に溶解し電離したバンイダ以外の電解

質成分を少なくとも構成要素として含み、前記電解質が水素、炭素、酸素、窒素、硫黄、塩素から選ばれた成分、および分解後電極成分もしくは回路要素構成成分と同じ金属イオン成分よりなることを特徴とする印刷用ペースト。

【請求項9】電解質が、4級アンモニウム塩もしくは4級アンモニウム水酸化物の何れか、および電極金属成分のイオンもしくは回路要素構成成分のイオンを含むことを特徴とした請求項8記載の印刷用ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はセラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部の少なくとも何れか一方を形成する際に用いる印刷用ペーストに関し、特に水溶性の樹脂をバインダとし、水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物を溶剤とする印刷用ペーストにおいて印刷性の良好なものに関する。

【0002】

【従来の技術】従来からセラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する印刷用ペーストとしては、電極形成用としては銀ペースト、銀-パラジウムペースト銅ペースト等、回路要素形成用としては誘電体ペースト、抵抗体ペーストなどが知られている。

【0003】このような回路素子または電極部を形成する印刷用ペーストにおいては、例えば銅配線層あるいは銅電極形成用印刷ペーストでは、バインダ樹脂を有機溶剤に溶解したビヒクル中に金属銅粉体を分散させるという構成を採っており、特開昭53-49296号公報、特開昭56-93396号公報、特開昭63-131405号公報などに公開された有機溶剤、バインダ、添加物等についての様々な提案がなされている。

【0004】一方水を溶剤とした印刷ペーストは印刷工程における溶剤の蒸発速度が従来の有機溶剤を用いたものに比べ大きく、印刷工程において溶剤の蒸発によるペーストの印刷性の変化が大きく、連続印刷時の塗膜厚の安定性や連続性に問題があり、またスクリーン印刷等の方式を採用した場合、スクリーン開口部に残留したペーストが乾燥固化して印刷パターンの部分的欠落が発生するなどの問題点があった。

【0005】このため水を溶剤とした印刷ペーストでは、水と相溶性があり蒸気圧の低いグリセリンなどの有機溶剤と水の混合溶剤を用い、溶剤としての乾燥速度を小さく制御することが知られており、このような印刷ペーストは接着剤やコーティング塗料のような印刷後の塗膜に多くの樹脂成分の残留が求められる用途に用いられてきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】水を溶剤として用いた

印刷ペーストでは、従来の有機溶剤を用いた印刷ペーストと同様の印刷安定性を確保するためには、多くのグリセリン等を溶剤に混合するか、樹脂と溶剤総量に対して電極成分の材料などの無機成分の比率を大幅に低下させる必要があり、たとえグリセリンを大量に混合しても水自身の水蒸気分圧はほとんど低下しないため、水の選択的蒸発がおこり、溶剤組成が印刷時に変化し、ペーストのレオロジーが変化して印刷の安定性をそこなう問題点があった。

【0007】また、樹脂と溶剤総量に対して電極成分の材料などの無機成分の比率を大幅に低下させたものは、結局多くの有機成分をペースト中に含有しなくてはなくなり、これらの有機成分はペースト焼成中に蒸発するか、分解して環境に放出されるため、水を溶剤として用いるメリットをそこなう問題点を有しており、接着材などのように有機樹脂成分を最後まで残存させる用途と異なり、セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する様な用途では、無機成分の印刷時の充填密度が低下してしまい、回路要素または電極などの焼結不十分による特性上の問題も発生する。

【0008】本発明は、このような課題に鑑み、セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する印刷用ペーストで水溶性の有機樹脂を用い水系の溶剤を用いたものにおいて、印刷用ペーストの連続印刷性とペーストが外気にさらされている状態での印刷性の長時間安定性を有し、且つ特性の優れた塗膜を実現する印刷用ペーストを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明ではセラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部の少なくとも何れか一方を形成する際に用いる印刷用ペーストで、水溶性の樹脂をバインダとし、水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物を溶剤とする印刷用ペーストにおいて、ペースト中に水に溶解し電離したバインダ以外の電解質成分を含有することによって、ペースト状態における水の平衡蒸気圧を水単独の平衡蒸気圧より低く制御した印刷ペーストとする。

【0010】

【作用】セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する印刷用ペーストにおける連続印刷性と、ペーストが外気にさらされてい

る状態での印刷状態の長時間安定性は、溶剤の蒸発速度により大きく影響をうける。

【0011】本発明では、かかる印刷用ペーストにおいて、水溶性の樹脂と水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れか、および水に溶解し電離したバインダ以外の電解質成分の組合せにより、溶剤の蒸発速度をおさえ、安定なペーストレオロジーを保ち、連続印刷性と印刷状態の長時間安定性が達成される。

【0012】ペースト中の溶剤である水へ溶解している電解質の濃度は、水の蒸発速度の制御に影響するが、樹脂（ポリマー）以外の成分として加えられた電解質は水の平衡蒸気圧抑制効果が大きく、適当な濃度に調整することにより高い印刷安定性と充分な塗膜の物理特性が達成できる。

【0013】本発明における電解質は、ポリマー成分以外の成分で溶媒である水に溶解し、電離して水素イオン、アンモニウムイオン、金属イオン等の陽イオンと、水酸化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンなどの陰イオンに電離する成分を意味する。

【0014】水溶性樹脂が有機酸、有機塩基の基を有するポリマーなどの場合は、上記電解質の概念には含まれなく、また、水溶性樹脂が、有機酸、有機塩基を中和した塩の構造を有するポリマーなどの場合においては、中和の為に加えられた酸およびアルカリが水溶性樹脂中の酸基、塩基を中和する等量以下の場合は上記電解質の概念には含まれず、それ以上（すなわち等量以上）の酸、アルカリが含まれる場合、その等量以上の部分は上記電解質の概念に含まれる。ただし、この場合の中和の等量とは、25℃でpH7の状態になる量をさすものである。

【0015】

【実施例】以下本発明について実施例を挙げて説明する。

【0016】（実施例1）セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する際に用いる印刷用ペーストについて検討した。

【0017】本発明の範囲内のペーストとして各種のペーストを作成し、さらに比較例としそれらのペーストから電解質成分を除いたペーストを作成した。

【0018】（表1）と（表2）に各ペーストの構成を示す。

【0019】

【表1】

番号	水溶性バインダ	溶剤	電解質	無機成分
1	ヒトキシプロポル メチルセロース 3.0wt%	水 グリセリン 4.5wt% 1.0wt%	硫酸アンモニウム 3.5wt%	銀粉末 珪酸鉛ガラス 85.0wt% 3.0wt%
≒ 2	ヒトキシプロポル メチルセロース 3.5wt%	水 グリセリン 5.5wt% 1.0wt%	----- -----	銀粉末 珪酸鉛ガラス 88.0wt% 2.0wt%
3	ポリビニルアルコール 1.5wt%	水 5.6wt%	蟻酸 0.5wt%	金粉末 珪酸亜鉛ガラス 90.6wt% 1.8wt%
≒ 4	ポリビニルアルコール 1.6wt%	水 6.0wt%	----- -----	金粉末 珪酸亜鉛ガラス 90.6wt% 1.8wt%
5	ポリカルバミン ポリアミン 1.3wt%	水 グリセリン 3.7wt% 0.5wt%	水酸化ナトリウム 0.5wt%	金粉末 珪酸鉛ヒトマスガラス 92.0wt% 2.0wt%
≒ 6	ポリカルバミン ポリアミン 1.4wt%	水 グリセリン 4.1wt% 0.5wt%	----- -----	金粉末 珪酸鉛ヒトマスガラス 92.0wt% 2.0wt%
7	ポリメタクリル酸 エチル 2.0wt%	水 8.7wt%	酢酸アンモニウム 4.8wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛ヒトマスガラス 80.0wt% 4.5wt%
≒ 8	ポリメタクリル酸 エチル 2.8wt%	水 10.2wt%	----- -----	酸化銅CuO 珪酸鉛ヒトマスガラス 82.5wt% 4.5wt%
≒ 9	ポリメタクリル酸 エチル 2.0wt%	水 グリセリン 5.2wt% 6.3wt%	----- -----	酸化銅CuO 珪酸鉛ヒトマスガラス 82.5wt% 4.0wt%
10	ポリメタクリル酸 アンモニウム 1.9wt%	水 8.0wt%	蟻酸アンモニウム 4.0wt%	珪酸鉛 珪酸亜鉛ガラス 83.0wt% 3.1wt%

* 印は本発明の範囲外の比較例

【表 2】

【0020】

(表1) の続き

※11	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.2wt%	水 8.5wt%	----- -----	酸化鉛 珪酸亜鉛ガラス 86.2wt% 3.1wt%
12	ポリアクリル酸 アミド [*] 5.0wt%	水 11.8wt%	塩化アンモニウム 6.0wt	酸化鉛 珪酸亜鉛ガラス 74.2wt% 3.1wt%
※13	ポリアクリル酸 アミド [*] 5.3wt%	水 12.0wt%	----- -----	酸化鉛 珪酸亜鉛ガラス 79.6wt% 3.1wt%
14	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.6wt%	水 8.8wt%	硫酸アンモニウム 1.0wt%	酸化鉛 珪酸亜鉛ガラス 84.3wt% 3.3wt%
※15	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.6wt%	水 8.8wt%	----- -----	酸化鉛 珪酸亜鉛ガラス 85.3wt% 3.3wt%

*印は本発明の範囲外の比較例

【0021】(表1)と(表2)における水溶性樹脂であるポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸アミドは、水に溶解した状態でpH7になるものをさす。また、各ペーストは、溶剤と水溶性樹脂、電解質を予め混合溶解してビヒクルを作成し、これに電極原料や回路要素の原料粉末を混合しペーストを作成した。

【0022】これらのペーストは、内容積100ccの容器中に30cc収納し、25℃に保持して、内部の気体中の水蒸気分圧を水蒸気センサで測定し平衡水蒸気圧を測定した。

【0023】本測定と同様の方法で純水の水蒸気分圧の測定した結果、純水の測定値は3130Paから3185Paのあいだの値を示した。

【0024】また、印刷性については、メッシュ密度2

50メッシュ/インチ、メッシュ線幅25μmのメタルスクリーン上に60ccのペーストを置き、アルミナ基板上に200μm幅、100mmの線状パターンを10本形成し、検討した。

【0025】印刷安定時間としては、25℃相対湿度70%の雰囲気条件のスクリーン印刷機印刷メッシュ上にペーストを広げ、2分毎に1回の印刷を実施し、印刷後の線状パターンを目視観察し、初めて線の連続性が途切れた時間の2分前を印刷安定時間とした。

【0026】(表3)に各ペーストの平衡水蒸気圧、印刷安定時間を示す。

【0027】

【表3】

番号	平衡 水蒸気圧 (Pa)	印刷安定 時間 (分)	番号	平衡 水蒸気圧 (Pa)	印刷安定 時間 (分)
1	2360	58	9	3180	10
2	3158	4	10	2368	45
3	1762	122	11	2985	8
4	3162	0	12	1590	130
5	1980	76	13	3000	6
6	3168	2	14	2755	28
7	2464	46	15	2955	6
8	3157	0			

【0028】（表3）で安定時間が0であるものは、第1回目の印刷では連続したパターンが形成されたが、2分後の印刷で断線部が出現したものである。

【0029】（表3）より明かなように、セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、バインダーとしての水溶性の樹脂、溶剤としての水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れか、およびペースト中に水に溶解し電離したバンイダ以外の電解質成分を構成要素として少なくとも含み、かかる電解質成分が含有されたことによってペースト状態における水の平衡蒸気圧が水単独の平衡蒸気圧より低く制御されたことを特徴とする印刷用ペーストは、水溶性の樹脂と水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れか、および水に溶解し電離した電解質成分の組合せにより溶剤の蒸発速度をおさえ、安定なペーストレオロジーを保ち、長時間の印刷安定性が達成される。

【0030】一方、バインダ以外の電解質を含まないものにおいては、試料番号11、13や15のようなポリ有機酸アンモニウム、ポリ有機酸アミドをバインダとして用いたものは、バインダ自体が電解質であり、若干の保水効果を有するが不十分である。

【0031】また、バインダ以外の電解質を含まないものは、印刷安定時間が短く好ましくなく、溶剤に多くのグリセリンを用いたものも、印刷安定時間が劣る。

【0032】（実施例2）本発明の印刷ペーストに対し、比較例として接着材などの水系印刷ペーストと同様の、バインダと溶剤総量に対する無機成分の含有量を低下させ、さらにグリセリンを含むことによって溶剤の蒸発速度を制御したペーストを作成した。

【0033】（表4）に作成したペーストの配合表をしめす。

【0034】

【表4】

番号	水溶性バインダ	溶剤	電解質	無機成分
16	ポリアリル酸 アンモニウム 2.0wt%	水 8.0wt%	蟻酸アンモニウム 5.0wt%	酸化銅CuO 珪酸亜鉛ガラス 80.0wt% 5.0wt%
17	ポリアリル酸 アンモニウム 7.0wt%	水 グリセリン 14.6wt% 14.6wt%	----- -----	酸化銅CuO 珪酸亜鉛ガラス 60.0wt% 3.8wt%

【0035】（表4）の水溶性樹脂は本発明の範囲外で比較例アンモニウムは、水に溶けた状態でpH7に中和されたものをさす。また、各ペーストは実施例1同様に溶剤と水溶性樹脂、電解質を予め混合溶解してビヒクルを作成し、これに無機成分を混合しペーストを作成した。

【0036】これらのペーストは、実施例1同様の方法で平衡水蒸気圧を測定し印刷安定時間を求めたほか、初回に印刷した試料を200℃で乾燥し、625℃の空气中でバインダ成分の焼却を行ったのち、360℃の20%酸素混合窒素雰囲気中で酸化銅の還元を行い、950

℃の窒素中（6 p p m酸素混入）で10分焼成し銅電極の形成されたアルミナ基板を作成した。

【0037】この銅電極は焼成後4端子法で抵抗値の測定を行い、触針法で求めた断面形状断面積から厚さ15 μ m当たりの面積抵抗値を求めた。

【0038】（表5）に各ペーストの平衡水蒸気圧、印刷安定時間、焼成後200 μ mパターンの面積抵抗値を示す。

【0039】

【表5】

番号	平衡水蒸気圧(Pa)	印刷安定時間(分)	面積抵抗値 m Ω (15 μ m)
16	2230	62	2.6
* 17	3158	48	5.9

*印は本発明の範囲外の比較例

【0040】（表5）より明かなように、セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、ペースト中に水に溶解し電離したバンイダ以外の電解質成分を構成要素として含み、かかる電解質成分が含有されたことによって、ペースト状態における水の平衡蒸気圧が水単独の平衡蒸気圧より低く制御されたことを特徴とする本発明の印刷用ペーストにくらべ、バインダと溶剤総量に対する無機成分の含有量を低下させ、さらにグリセリンを含むことによって溶剤の蒸発速度を制御した従来のペーストは、印刷安定時間としては同等の安定性

を示すが、塗膜の無機成分体積分率が小さいために緻密な焼成体が得られず、抵抗率が大きくなり電極としての電気伝導性におとる。

【0041】一方本発明の範囲内のものは印刷安定時間も長く、また焼成後の特性も優れている。

【0042】（実施例3）本発明の範囲内の印刷ペーストに対し、電解質の量を変化させた試料を作成した。

【0043】（表6）に各ペーストの構成を示す。

【0044】

【表6】

番号	水溶性バインダ	溶剤	電解質	無機成分
18	ポリメタクリル酸 アンモニウム 2.8wt%	水 12.5wt%	酢酸アンモニウム 0.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛PbO 80.0wt% 5.0wt%
19	ポリメタクリル酸 アンモニウム 2.2wt%	水 11.3wt%	酢酸アンモニウム 1.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛PbO 80.0wt% 5.0wt%
20	ポリメタクリル酸 アンモニウム 2.0wt%	水 10.5wt%	酢酸アンモニウム 5.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛PbO 78.5wt% 4.5wt%
21	ポリメタクリル酸 アンモニウム 1.5wt%	水 10.5wt%	酢酸アンモニウム 8.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛PbO 75.0wt% 4.5wt%
*22	ポリメタクリル酸 アンモニウム 3.0wt%	水 12.0wt%	----- -----	酸化銅CuO 珪酸鉛PbO 81.0wt% 4.0wt%
23	ヒトキシプロピル メタクリレート 2.8wt%	水 グリセリン 9.7wt% 2.0wt%	硫酸アンモニウム 0.5wt%	銀粉末 珪酸鉛PbO 81.0wt% 4.0wt%
24	ヒトキシプロピル メタクリレート 2.3wt%	水 グリセリン 9.2wt% 2.0wt%	硫酸アンモニウム 2.0wt%	銀粉末 珪酸鉛PbO 80.5wt% 4.0wt%
25	ヒトキシプロピル メタクリレート 2.2wt%	水 グリセリン 10.3wt% 2.0wt%	硫酸アンモニウム 3.2wt%	銀粉末 珪酸鉛PbO 79.0wt% 2.0wt%
26	ヒトキシプロピル メタクリレート 2.0wt%	水 グリセリン 10.0wt% 2.0wt%	硫酸アンモニウム 4.2wt%	銀粉末 珪酸鉛PbO 78.0wt% 2.0wt%
*27	ヒトキシプロピル メタクリレート 2.8wt%	水 グリセリン 9.7wt% 2.0wt%	----- -----	銀粉末 珪酸鉛PbO 81.5wt% 4.0wt%

*印は本発明の範囲外の比較例

【0045】（表6）の水溶性樹脂のポリメタクリル酸アンモニウムは水に溶けた状態でpH7に中和されたものをさす。また、各ペーストは、実施例1同様に溶剤と水溶性樹脂、電解質を予め混合溶解してビヒクルを作成し、これに無機成分を混合しペーストを作成した。

【0046】これらのペーストは実施例1同様の方法で平衡水蒸気圧を測定し、また、印刷性については、実施例2同様の試料を作成し焼成したほか、メッシュ密度250メッシュ/インチ、メッシュ線幅25μmのメタル

スクリーン上に60ccのペーストを置き、アルミナ基板上に20mm×20mmの正方形パターンを形成し、実施例1同様の基準で印刷安定時間を求めたほか、25℃相対湿度85%の雰囲気条件のスクリーン印刷機印刷メッシュ上にペーストを広げ、2分毎に1回の印刷を実施し、印刷、乾燥後パターン膜厚が初回印刷時の膜厚と10%以上変化した時間の2分前を膜厚安定時間とした。

【0047】また、各ペーストは、ビヒクル作成時に電

気伝導度を25℃、100Hzの交流信号電圧1V/cm²の測定条件で測定し、各ペーストのビヒクル中の電解質イオン濃度は、ビヒクルの密度と内部に含まれる電解質イオン量から求めた。

【0048】ポリメタクリル酸アンモニウムは、パインダ自体が電解質であるが、電解質イオン濃度の計算においては、ポリメタクリル酸アンモニウムにおけるアンモニウムイオンは各々1個の電解質イオンと取扱い、且つポリメタクリル酸における側鎖のカルビキシル基は各々1個の電解質イオンとしてこれらの合計イオン濃度と

し、更に加えた電解質の合計イオン濃度を示した。

【0049】焼成後実施例2同様に銅電極は焼成後4端子法で抵抗値の測定を行い、触針法で求めた断面形状断面積から厚さ15μm当たりの面積抵抗値を求めた。

【0050】(表7)に各ペーストの平衡水蒸気圧、およびビヒクル中の電解質陰イオン濃度と陽イオン濃度の合計、電気伝導度を示し、また、(表8)に膜厚安定時間、印刷安定時間、および焼成後の電極抵抗値を示す。

【0051】

【表7】

番号	平衡 水蒸気圧(Pa)	電解質イオン濃度 (mol/l)	ビヒクル電気伝導度 (Ω cm)
18	2780	4.9	0.1004
19	2530	6.5	0.1448
20	1752	11.4	0.2096
21	1223	15.1	0.2123
22	3000	4.45	0.0043
23	3006	0.9	0.0021
24	2654	3.8	0.1231
25	1423	7.0	0.2638
26	1223	9.0	0.3125
27	3190	0.0	>10 ⁶

*印は本発明の範囲外の比較例

【0052】

【表8】

番号	膜厚安定 時間(分)	印刷安定時間 (分)	面積抵抗率 $m\Omega$ (15 μm)
18	16	34	2.6
19	44	54	2.4
20	120	122	2.9
21	74	130	3.9
*22	4	4	2.4
23	4	12	2.7
24	56	46	2.7
25	88	114	2.6
26	110	122	2.7
*27	0	0	2.6

*印は本発明の範囲外の比較例

【0053】(表7)、(表8)より明かなように、セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、ペースト中に水に溶解し電離したバンイダ以外の電解質成分を構成要素として含み、かかる電解質成分が含有されたことによってペースト状態における水の平衡蒸気圧が水単独の平衡蒸気圧より低く制御されたことを特徴とする印刷用ペーストは、電解質を含有しないペーストに比べ印刷安定時間を長くすることができるが、特に水の平衡蒸気圧が2850Pa以下、ビヒクル中の電解質イオン濃度が3.8モル/リットル以上、電気伝導度が0.1/Ωcm以上のものはさらに印刷安定時間が長くなる。

【0054】しかし、電解質イオン濃度が、15モル/リットルのものは平衡水蒸気圧が小さくなりすぎて空气中より吸湿反応が生じ、ペーストの粘度がさがるため、膜厚安定性に若干の問題が生じるほか、電解質の体積分率が大きくなり、乾燥後の電極形成成分の体積分率が小さくなるため、緻密な焼結体が得られ難くなり、電極の抵抗が上昇する傾向がある。

【0055】(実施例4)本発明の範囲内の印刷ペーストに対し、電解質の種類を変化させた試料を作成した。

【0056】(表9)に各ペーストの構成を示す。

【0057】

【表9】

番号	水溶性バインダ	溶剤	電解質	無機成分
28	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.5wt%	水 9.0wt%	硫酸アンモニウム 4.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛ビスマスガラス 80.0wt% 4.0wt%
29	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.5wt%	水 9.0wt%	硫酸アンモニウム 4.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛ビスマスガラス 80.0wt% 4.0wt%
30	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.5wt%	水 9.0wt%	塩化ナトリウム 4.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛ビスマスガラス 80.0wt% 4.0wt%
31	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.5wt%	水 9.0wt%	硫酸アンモニウム 硫酸銅 3.5wt% 1.0wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛ビスマスガラス 80.0wt% 4.0wt%
32	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.5wt%	水 9.0wt%	水酸化テトラメチル アンモニウム 4.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛ビスマスガラス 80.0wt% 4.0wt%
33	ポリアクリル酸 アンモニウム 2.5wt%	水 9.0wt%	塩化テトラエチル アンモニウム 4.5wt%	酸化銅CuO 珪酸鉛ビスマスガラス 80.0wt% 4.0wt%

【0058】（表9）の水溶性樹脂ポリアクリル酸アンモニウムは、水に溶けた状態でpH7に中和されたものをさす。また、各ペーストは実施例1同様に溶剤と水溶性樹脂、電解質を予め混合溶解してビヒクルを作成し、これに無機成分を混合しペーストを作成した。

【0059】これらのペーストは、実施例1同様の方法で平衡水蒸気圧を測定し印刷安定時間を求めたほか、初回に印刷した試料を200℃で乾燥し、625℃の空气中でバインダ成分の焼却を行ったのち、360℃の20%水素混合窒素雰囲気中で酸化銅の還元を行い、950℃の窒素中（6ppm酸素混入）で10分焼成し銅電極の形成されたアルミナ基板を作成した。

【0060】この銅電極は、焼成後4端子法で抵抗値の測定を行い、触針法で求めた断面形状断面積から厚さ15μm当たりの面積抵抗値を求めた。また、焼成後の試料は相対湿度85%60℃の雰囲気下で100時間保持したのち、200μm離れたとなりの配線との間の抵抗値を測定した。

【0061】（表10）に各ペーストの平衡水蒸気圧、印刷安定時間、電極の面積抵抗値、および相対湿度85%60℃の雰囲気下で100時間保持したのち、200μm離れたとなりの配線との間の抵抗値を示す。

【0062】

【表10】

番号	平衡 水蒸気圧 (Pa)	印刷安定 時間(分)	電極面積抵抗値	高温高湿保持後の 隣線との抵抗値
28	2230	54	2.6	$10^8 \Omega$ 以上
29	1980	122	2.7	$10^8 \Omega$ 以上
30	1063	**	3.3	$2 \times 10^4 \Omega$
31	2566	42	2.2	$10^8 \Omega$ 以上
32	1930	115	2.2	$10^8 \Omega$ 以上
33	1655	130	2.2	$10^8 \Omega$ 以上

【0063】(表10)より明かなように、セラミック基板上にパターンを形成したのち焼成して回路要素または電極部を形成する際に用いる印刷用ペーストにおいて、ペースト中に水に溶解し、電離したパンイダ以外の電解質成分を構成要素として含み、かかる電解質成分が含有されたことによってペースト状態における水の平衡蒸気圧が水単独の平衡蒸気圧より低く制御されたことを特徴とする印刷用ペーストは、長い印刷安定時間を示すが、試料番号30のように電解質中にアルカリ金属のような焼成後も残留する成分を含むものは焼結密度が損なわれ、また高温高湿保持によってその成分が基板上に拡散し隣線との抵抗値が低下する。

【0064】電解質が水素、炭素、酸素、窒素、硫黄、塩素以外の成分を主構成成分として含まないもの、特にかかる電解質が4級アンモニウム塩、もしくは4級アンモニウム水酸化物よりなるもの、もしくは電解質が水素、炭素、酸素、窒素、硫黄、塩素から選ばれた成分とと分解後、電極成分もしくは回路要素構成成分同じ金属イオン成分以外の成分を含まないものもしくは、かかる電解質が4級アンモニウム塩、もしくは4級アンモニウ

ム水酸化物および電極金属成分のイオンもしくは回路要素構成成分のイオンを含むものは、高温高湿保持によってその成分が基板上に拡散し隣線との抵抗値が低下する問題がなく好ましい。

【0065】特に、電解質がペースト焼成後電極成分もしくは回路要素構成成分同じ成分となるものは、回路構成要素成分の焼結密度が向上し焼成後の電極の抵抗値が低下するため、さらに好ましい。

【0066】

【発明の効果】以上のように本発明は、水溶性の樹脂をバインダーとし、水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れかを溶剤とする印刷用ペーストにおいて、ペースト中に水に溶解し電離した電解質成分を含有することによって、ペースト状態における水の平衡蒸気圧を水単独の平衡蒸気圧より低く制御した印刷ペーストとすることによって、水溶性の樹脂と水あるいは水と相溶性のある有機溶剤と水との混合物の何れか、および水に溶解し電離した電解質成分の組合せにより溶剤の蒸発速度をおさえ、安定なペーストレオロジーを保ち、連続印刷性と印刷状態の長時間安定性が達成される。

フロントページの続き

(72)発明者 横谷 洋一郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小川 立夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 カール・バーサン・ワン
神奈川県横浜市港北区新吉田町4997 デュ
ボンジャパン 中央技術研究所内